



396.43415X00

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): D. OGURO, et al

Serial No.: 10/758,122

Filed: January 16, 2004

Title: RESIST COMPOSITION

LETTER CLAIMING RIGHT OF PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

March 9, 2004

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55, the applicant(s) hereby
claim(s) the right of priority based on:

Japanese Patent Application No. 2003-009421
Filed: January 17, 2003

Japanese Patent Application No. 2003-118396
Filed: April 23, 2003

Certified copies of said Japanese Patent Applications are attached.

Respectfully submitted,

ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS, LLP

William I. Solomon

Registration No.: 28,565

WIS/rr
Attachment

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 1月17日

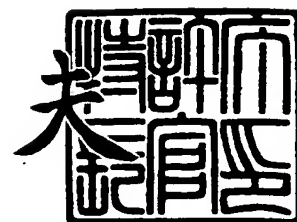
出願番号
Application Number: 特願2003-009421
[ST. 10/C]: [J.P.2003-009421]

出願人
Applicant(s): 三菱瓦斯化学株式会社

2004年 2月18日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3106726

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2003-003

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/039

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内

 【氏名】 小黒 大

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内

 【氏名】 林 武夫

【特許出願人】

 【識別番号】 000004466

 【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100117891

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 永井 隆

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 025737

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 0102335

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

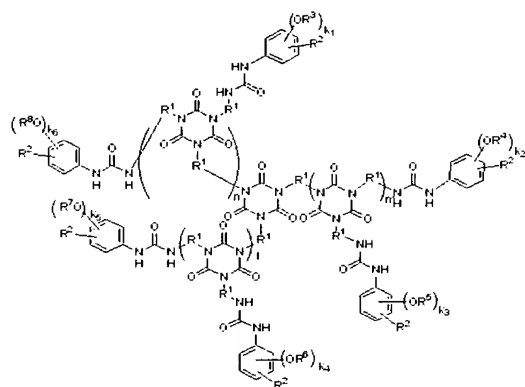
【発明の名称】 レジスト用化合物及び感放射線性組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 式 (1) で示される化合物。

【化 1】

(1)



(式中 R^1 は炭素数 4 ～ 12 である非環状炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基から選択される特性基であり、式中 R^2 が水素原子又は炭素数 1 ～ 5 の非環状炭化水素基である。 $R^3 \sim R^8$ は独立に水素原子または置換メチル基、1-置換エチル基、1-置換-n-プロピル基、1-分岐アルキル基、シリル基、アシル基、1-置換アルコキシメチル基及び環状酸解離性官能基、tert-ブトキシカルボニル基から選択される酸解離性官能基であって少なくとも一つは水素原子以外の特性基であり、 $k_1 \sim k_6$ は独立に 0 ～ 3 の整数であり $k_1 \sim k_6$ の合計は 1 以上、 l 、 m 、 n は独立に 0 ～ 3 の整数である。)

【請求項 2】 数平均分子量が 500 ～ 2000 である請求項 1 記載の化合物。

【請求項 3】 ガラス転移温度が 90℃ 以上である請求項 1 ～ 2 記載の化合物。

【請求項 4】 請求項 1 ～ 3 記載の化合物と、光酸発生剤からなる感放射線性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明に属する技術分野】

本発明は、酸増幅型非高分子系レジスト材料として有用な、特定の化学構造式で示される化合物に関する。また本発明は、該化合物と光酸発生剤とを含む感放射線性組成物に関する。本発明の化合物は、紫外線、遠紫外線、電子線、X線に感応する感放射線性材料として、エレクトロニクス分野におけるLSI、VLSI製造時のマスクなどに利用される。

【0002】

【従来の技術】

これまでの一般的なレジスト材料は、アモルファス薄膜を形成可能な高分子系材料である。例えば、ポリメチルメタクリレートと、それを溶解させる溶媒に溶解させたものを基板上に塗布することにより作製したレジスト薄膜に紫外線、遠紫外線、電子線、X線などを照射することにより、0.1 μm 程度のラインパターンが作製されている。

【0003】

しかしながら、高分子は分子量が1万～10万程度と大きく、分子量分布も大きいいため、高分子系レジストを用いるリソグラフィでは、微細加工が進むと、パターン表面にラフネスが生じ、パターン寸法を制御することが困難となり、歩留まりが低下する。従って、従来の高分子系レジスト材料を用いるリソグラフィでは微細化に限界がある。より微細なパターンを作製するために、レジスト材料の分子量を小さくする種々の方法が開示されている。

【0004】

非高分子系のレジスト材料の例として（1）フラーレンから誘導されるポジ及びネガ型レジスト、（2）カリックスアレーンから誘導されるポジ及びネガ型レジスト、（3）スターバースト型化合物から誘導されるポジ型レジスト、（4）デンドリマーから誘導されるポジ型レジスト（5）デンドリマー／カリックスアレーンから誘導されるポジ型レジスト、が挙げられる。いずれも製造工程が複雑であり、原料が高価である。

【0005】

(1) については、エッチング耐性は、良いが、塗布性及び感度が実用レベルに至っていない(特許文献 1 ～ 5 参照)。(2) についてはエッチング耐性に優れるが、現像液に対する溶解性が悪いために満足なパターンが得られていない(特許文献 6 ～ 8 参照)。(3) については耐熱性が低いために露光後の熱処理中にイメージがひずむことが予想される(特許文献 9 ～ 1 1 参照)。(4) については製造工程が複雑であり、また耐熱性が低いために露光後の熱処理中にイメージがひずむことが予想され、実用性のあるものとはいえない(非特許文献 1 参照)。(5) についても製造工程が複雑であり、原料が高価であることから実用性のあるものとはいえない(特許文献 1 2 参照)。

【 0 0 0 6 】**【特許文献 1】**

特開平 7 - 1 3 4 4 1 3 号公報

【特許文献 2】

特開平 9 - 2 1 1 8 6 2 号公報

【特許文献 3】

特開平 1 0 - 2 8 2 6 4 9 号公報

【特許文献 4】

特開平 1 1 - 1 4 3 0 7 4 号公報

【特許文献 5】

特開平 1 1 - 2 5 8 7 9 6 号公報

【特許文献 6】

特開平 1 1 - 7 2 9 1 6 号公報

【特許文献 7】

特開平 1 1 - 3 2 2 6 5 6 号公報

【特許文献 8】

特開平 9 - 2 3 6 9 1 9 号公報

【特許文献 9】

特開 2 0 0 0 - 3 0 5 2 7 0 号公報

【特許文献 1 0】

特開 2002-99088 号公報

【特許文献 11】

特開 2002-99089 号公報

【特許文献 12】

特開 2002-49152 号公報

【非特許文献 1】

Proceedings of SPIE vol. 3999 (2000
) P 1202 ~ 1206

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、i 線、g 線等の紫外光のみならず、KrF、ArF エキシマレーザー光、電子線、X 線等の放射線にも利用できるレジスト用化合物及び感放射線組成物を提供することにある。本発明の更に他の目的は簡単な製造工程で高感度、高解像度、高耐熱性かつ溶剤可溶性の非高分子系感放射線性レジストを提供することにある。

【0008】

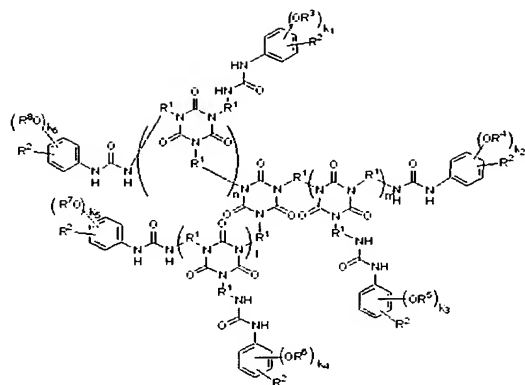
【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、特定の化学構造式で示される化合物が上記課題の解決に有用であることを見出した。すなわち本発明は、式(1)で示される化合物及び感放射線性組成物に関するものである。本発明の感放射線性組成物は、式(1)で示される化合物と光酸発生剤からなる。

【0009】

【化 2】

(1)



(式中 R^1 は炭素数 4 ～ 12 である非環状炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基から選択される特性基であり、式中 R^2 が水素原子又は炭素数 1 ～ 5 の非環状炭化水素基である。 $R^3 \sim R^8$ は独立に水素原子または置換メチル基、1-置換エチル基、1-置換-n-プロピル基、1-分岐アルキル基、シリル基、アシル基、1-置換アルコキシメチル基及び環状酸解離性官能基、tert-ブトキシカルボニル基から選択される酸解離性官能基であって少なくとも一つは水素原子以外の特性基であり、 $k_1 \sim k_6$ は独立に 0 ～ 3 の整数であり $k_1 \sim k_6$ の合計は 1 以上、 l 、 m 、 n は相互に独立に 0 ～ 3 の整数である。)

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の化合物は、以下の (1) ～ (5) の条件を満たす分子構造であり、式 (1) で示される。

(1) 製造工程が簡素で、原料が安価

工業的に製造可能な低分子系の酸増幅型レジスト設計のために必要である。

(2) アモルファス性を有すること

アモルファス性を有することにより、レジスト材料は、成膜性、光透過性、溶剤可溶性に優れる等の特長を有する。

(3) 低分子量、低分子量分布

ナノメートルサイズの高解像度を得るためには分子サイズを小さくすることが一つの方法論と考えられている (Appl. Phys. Lett. 63 (6))

、764(1993))。

(4) 酸解離性官能基を有すること

露光により触媒を発生させ、触媒反応によって高感度を達成する酸増幅型レジストがIBMより提唱され(Poly. Eng. Sci., 23, 1012(1983))、KrFレジスト構造の主流となっている。

(5) 高耐熱性

酸増幅型レジストは露光後、焼成(以下、PEBという。)を行い、酸解離基の脱離を進行させる。耐熱性が低いと塗膜が流動し、平滑性が失われるため、PEB温度を高くすることができずに、感度が上がらないという問題が生じる。逆に、耐熱性(ガラス転移温度)が高いとPEBの温度を高く設定できるために反応速度が促進でき、酸の発生量に関係する露光量を減少させることができる。そのため、レジスト感度は高めることが可能となる。さらに、感度が高まれば、露光量を少なくすることができ、各種放射線の散乱範囲が抑えられるため、解像度も向上することが期待出来る。

【0011】

本発明の化合物を合成する原料として、最初に、(1)、(2)を満たすイソシアヌレートに着目した。ウレタン系塗料の硬化剤として広く用いられているイソシアヌレートは比較的安価であり、イソシアヌレートの非平面構造および樹木状構造により分子間相互作用が小さく、また、3, 5, 7量体等の多量体を含む混合物であることなどから結晶化速度が抑制されアモルファス性を示す。ここで、イソシアヌレートは脂肪族、脂環族、芳香族イソシアヌレートのどれでもアモルファス性が高いため使用できる。

【0012】

さらに、(3)を満たすには、式(1)において、 $l + m + n \leq 9$ であることが好ましく、 $l + m + n \leq 5$ であることが更に好ましく、 $l + m + n \leq 3$ であることが特に好ましい。

【0013】

さらに、(4)、(5)を満たすためアミノフェノールの使用が適切と考えた。すなわち、酸解離性官能基を導入するフェノール性水酸基を保持しながら、イ

ソシアヌレート末端基であるイソシアネート基と反応させるため、フェノール性水酸基より反応定数の大きい官能基であるアミノ基を含む化合物としてアミノフェノールを考案した。アミノフェノールとしては、パラ、メタ、オルト異性体のどれでも良く、アルキル基が置換されていても良い。また、アミノレゾルシノール等のようにフェノール性水酸基は2つ以上あっても良い。ここで、ウレア結合を介してイソシアヌレートとフェノール性水酸基を有する化合物が得られる。ウレア基は結合間のエントロピーが小さくガラス転移温度は高くなることから、(5) 高耐熱性を満たすと考えられる。

【0014】

フェノール性水酸基に導入する酸解離性官能基としては、置換メチル基、1-置換エチル基、1-置換-n-プロピル基、1-分岐アルキル基、シリル基、アシル基、1-置換アルコキシメチル基及び環状酸解離性官能基、tert-ブトキシカルボニル基から選択される酸解離性官能基であって少なくとも一つは水素原子以外の特性基であればよく、酸存在下で酸が解離してフェノール性水酸基が発生すれば特に限定されない。k₁~k₆は独立に0~3の整数でありk₁~k₆の合計は1以上である。

【0015】

本発明において使用される酸解離基を導入するための化合物としては、酸解離性官能基を有する酸クロライド、酸無水物、ジカーボネートなどの活性カルボン酸誘導体化合物やアルキルハライドなどが挙げられるが特に限定はされない。当該酸解離性官能基は、置換メチル基、1-置換エチル基、1-置換-n-プロピル基、1-分岐アルキル基、シリル基、アシル基、1-置換アルコキシメチル基、環状酸解離性官能基、またはtert-ブトキシカルボニル基である。

【0016】

置換メチル基の具体例としては、メトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、メトキシエトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、4-ブロモフェナシル基、4-メトキシフェナシル基、ピペロニル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、n-プロポキシカルボニルメチル基、i-プロポキ

シカルボニルメチル基、*n*-ブトキシカルボニルメチル基および *tert*-ブトキシカルボニルメチル基等を挙げることができる。

【0017】

1-置換エチル基の具体例としては、1-メトキシエチル基、1-メチルチオエチル基、1,1-ジメトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エチルチオエチル基、1,1-ジエトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、1-フェニルチオエチル基、1,1-ジフェノキシエチル基、1-シクロペンチルオキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、1-フェニルエチル基および 1,1-ジフェニルエチル基等を挙げることができる。

【0018】

1-置換-*n*-プロピル基としては、例えば、1-メトキシ-*n*-プロピル基および 1-エトキシ-*n*-プロピル基等を挙げることができる。1-分岐アルキル基としては、例えば、*i*-プロピル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、1,1-ジメチルプロピル基、1-メチルブチル基および 1,1-ジメチルブチル基等を挙げることができる。

【0019】

シリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、*tert*-ブチルジメチルシリル基、*tert*-ブチルジエチルシリル基、*tert*-ブチルジフェニルシリル基、トリ-*tert*-ブチルシリル基およびトリフェニルシリル基等を挙げることができる。

【0020】

アシル基としては、例えば、アセチル基、フェノキシアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ピバロイル基、イソバレリル基、ラウロイル基、アダマンチル基、ベンゾイル基およびナフトイル基等を挙げることができる。

【0021】

また、1-置換アルコキシメチル基としては、例えば、1-シクロペンチルメトキシメチル、1-シクロペンチルエトキシメチル、1-シクロヘキシルメトキ

シメチル、1-シクロヘキシルエトキシシメチル、1-シクロオクチルメトキシシメチルおよび1-アダマンチルメトキシシメチル基等を挙げることができる。

【0022】

さらに、環式酸解離性基としては、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、4-メトキシシクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基および4-メトキシテトラヒドロチオピラニル基等を挙げることができる。これらの酸解離性基のうち、*t*-ブトキシカルボニルメチル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、*tert*-ブチル基、トリメチルシリル基、テトラヒドロピラニル基および1-シクロヘキシルメトキシシメチル基が好ましい。

【0023】

また、本発明の感放射線性組成物には、式(1)において $R^3 \sim R^8$ が全て水素原子である化合物に相当する化合物(以下、「他の化合物」ともいう)が含まれていてもよい。式(1)の化合物の $R^3 \sim R^8$ 並びに前記他の化合物の $R^3 \sim R^8$ に相当する基全体における式(1)の化合物の酸解離性官能基の割合は、好ましくは、1~99モル%であり、より好ましくは5~85モル%であり、特に好ましくは10~75モル%である。1モル%未満では、レジストとしての解像度が低下する場合があります、99モル%を越えると、レジストとしての感度、解像度、基板に対する接着性が低下する場合がある。

【0024】

本発明の化合物の製造法は特に限定されないが、例えばモル当量のイソシアヌレートとアミノフェノールを常温・常圧下でジメチルアセトアミド等の非プロトン性極性溶媒中で反応させ、*tert*-ブトキシカルボニル基などの酸解離基を導入するために、酸解離性官能基を有する酸クロライド、酸無水物、ジカーボネートなどの活性カルボン酸誘導体化合物やアルキルハライドをトリエチルアミン等のアミン系触媒下で常圧、60℃、6~7時間反応させ、蒸留水中に再沈殿した後、蒸留水で洗浄し、乾燥することにより製造できる。

【0 0 2 5】

本発明の化合物の合成において使用されるイソシアヌレート体は炭素数 4 ～ 12 をもつ芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネートから一般的な製造方法で製造されるイソシアヌレート体である。ジイソシアネート類として、例えば、トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられるが、限定はされない。

【0 0 2 6】

本発明の化合物の合成において使用されるアミノフェノールまたはアミノレゾルシノールは、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基が置換されていてもよい。アミノフェノール類はイソシアヌレートに対して好ましくは 0.8 ～ 1.2 モル当量、更に好ましくは 0.9 ～ 1.1 モル当量を反応させることが好ましい。

【0 0 2 7】

本発明の化合物は数平均分子量が 500 ～ 2000 である。更に好ましくは 500 ～ 1000 である。式 (1) において、 $1 + m + n$ が 0 ～ 9 の範囲であると数平均分子量 500 ～ 2000 となる。このような範囲とすることにより微細加工性に優れた材料が提供される。

【0 0 2 8】

本発明の化合物はガラス転移点が 90℃ 以上である。ガラス転移点が 90℃ 以上と耐熱性に優れると、酸増幅型においては、PEB 温度を高くし、酸解離性官能基の脱離を促進させることができる。耐熱性が低いと塗膜が流動し、平滑性が失われるため、PEB 温度を高くすることができずに、感度が上がらないという問題が生じる。逆に、耐熱性（ガラス転移温度）が高いと PEB の温度を高く設定することができるために反応速度が促進でき、酸の発生量に関係する露光量を減少させることができる。そのため、レジスト感度は高めることが可能となる。ガラス転移温度を高めるには、本発明の化合物の合成において、脂肪族ジイソシアネートよりも、芳香族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアヌレートのような剛直な骨格を用いたものが好ましい。

【0 0 2 9】

本発明の化合物は酸増幅型化合物であり、酸が共存すると、酸解離性官能基が脱離し、フェノール性水酸基に変換される。フェノール性水酸基により自己触媒効果と相まって効果的に脱離が進行し、アルカリ可溶物となるため、アルカリ現像可能なポジ型レジストとして利用できる。酸の発生方法は特に限定はしないが、例えば光酸発生剤を共存することにより紫外線若しくは高エネルギー露光部に酸が発生する。

【0030】

すなわち、本発明は系内に酸が発生すれば、酸の発生方法は限定しない。g線、i線などの紫外線の代わりにエキシマレーザーを使用すれば、より微細加工が可能であるし、また高エネルギー線として電子線、X線、イオンビームを使用すれば更に微細加工が可能である。

【0031】

本発明の感放射線性組成物は式(1)の化合物と光酸発生剤からなる。本発明において使用される光酸発生剤は、放射線により直接的または間接的(電子線照射によりイオン化された物質より発生する電子が関与する反応等)に酸を発生する化合物からなる。

【0032】

このような光酸発生剤としては特に限定はないが、例えば、オニウム塩化合物、スルホンイミド化合物、ジスルホン化合物、オキシムスルフォネート化合物を挙げることができる。

【0033】

また、光酸発生剤は、単独で、または2種以上を使用することができる。本発明において、光酸発生剤の使用量は、式(1)の化合物100重量部当り、0.1～30重量部が好ましく、より好ましくは0.5～20重量部、さらに好ましくは1～15重量部である。0.1重量部未満では、感度、解像度が低下する傾向があり、一方、30重量部を超えるとレジストとしてのパターン断面形状が低下する傾向がある。

【0034】

本発明の感放射線性組成物には、酸拡散制御剤、溶解制御剤、溶解促進剤、増

感剤、界面活性剤等の各種添加剤を配合することができる。

【0 0 3 5】

本発明においては、放射線照射により光酸発生剤から生じた酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御して、未露光領域での好ましくない化学反応を制御する作用等を有する酸拡散制御剤を、配合させても良い。この様な酸拡散制御剤を使用することにより、レジスト組成物の貯蔵安定性が向上し、また解像性が向上するとともに、電子線照射前の引き置き時間（P C D）、電子線照射後の引き置き時間（P E D）の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れたものとなる。このような酸拡散制御剤としては、窒素原子含有塩基性化合物あるいは塩基性スルホニウム化合物、塩基性ヨードニウム化合物の如き電子線放射分解性塩基性化合物が挙げられる。酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を使用することができる。

【0 0 3 6】

本発明における酸拡散制御剤の配合量は、式（1）の化合物100重量部当たり、0.001～10重量部が好ましく、より好ましくは0.005～5重量部、さらに好ましくは0.01～3重量部である。酸拡散制御剤の配合量が0.001重量部未満では、プロセス条件によっては、解像度の低下、パターン形状、寸法忠実度等が劣化する傾向があり、さらに、電子線照射から照射後のP E Bまでの引き置き時間（P o s t E x p o s u r e T i m e D e l a y）が長くなると、パターン上層部においてパターン形状が劣化する傾向がある。一方、酸拡散制御剤の配合量が10重量部を超えると、レジストとしての感度、未露光部の現像性等が低下する傾向がある。

【0 0 3 7】

溶解制御剤は、本発明の化合物のアルカリ等現像液に対する溶解性が高すぎる場合に、その溶解性を制御して現像時の溶解速度を適度に減少させる作用を有する成分である。このような溶解制御剤としては、レジスト被膜の焼成、放射線照射、現像等の工程において化学変化しないものが好ましい。

【0 0 3 8】

溶解制御剤としては、例えば、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、

アセナフテンの如き芳香族炭化水素類；アセトフェノン、ベンゾフェノン、フェニルナフチルケトンの如きケトン類；メチルフェニルスルホン、ジフェニルスルホン、ジナフチルスルホンの如きスルホン類等を挙げることができる。これらの溶解制御剤は、単独でまたは2種以上を使用することができる。溶解制御剤の配合量は、使用される化合物の種類に応じて適宜調節されるが、式(1)の化合物100重量部当たり、30重量部以下が好ましく、より好ましくは10重量部以下である。

【0039】

また、溶解促進剤は、本発明の化合物のアルカリ等現像液に対する溶解性が低すぎる場合に、その溶解性を高めて、現像時の該低分子化合物の溶解速度を適度に増大させる作用を有する成分である。このような溶解促進剤としては、レジスト被膜の焼成、電子線照射、現像等の工程において化学変化しないものが好ましい。前記溶解促進剤としては、例えば、ベンゼン環数が2～6個程度の低分子量のフェノール性化合物を挙げることができ、具体的には、例えば、ビスフェノール類、トリス（ヒドロキシフェニル）メタン等を挙げることができる。これらの溶解促進剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

溶解促進剤の配合量は、使用される化合物の種類に応じて適宜調節されるが、上記レジスト用化合物100重量部当たり、30重量部以下が好ましく、より好ましくは10重量部以下である。

【0040】

増感剤は、照射された放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを光酸発生剤に伝達し、それにより酸の生成量を増加する作用を有し、レジストの見掛けの感度を向上させる成分である。このような増感剤としては、例えば、ベンゾフェノン類、ビアセチル類、ピレン類、フェノチアジン類、フルオレン類等を挙げることができるが、特に限定はされない。これらの増感剤は、単独でまたは2種以上を使用することができる。

増感剤の配合量は、式(1)の化合物100重量部当たり、30重量部以下が好ましく、より好ましくは10重量部以下である。

【0041】

界面活性剤は、本発明の感放射線性組成物の塗布性やストリーション、レジストとしての現像性等を改良する作用を有する成分である。このような界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系あるいは両性のいずれでも使用することができる。これらのうち、好ましい界面活性剤はノニオン系界面活性剤である。ノニオン系界面活性剤は、感放射線性組成物に用いる溶剤との親和性がよく、より効果がある。ノニオン系界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレン高級アルキルエーテル類、ポリオキシエチレン高級アルキルフェニルエーテル類、ポリエチレングリコールの高級脂肪酸ジエステル類等の他、以下商品名で、エフトップ（トーケムプロダクツ社製）、メガファック（大日本インキ化学工業社製）、フロラード（住友スリーエム社製）、アサヒガード、サーフロン（以上、旭硝子社製）、ペポール（東邦化学工業社製）、K P（信越化学工業社製）、ポリフロー（共栄社油脂化学工業社製）等の各シリーズを挙げることができるが、特に限定はされない。

【0042】

界面活性剤の配合量は、式（1）の化合物 100 重量部当たり、界面活性剤の有効成分として、2 重量部以下が好ましい。また、染料あるいは顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和でき、接着助剤を配合することにより、基板との接着性を改善することができる。

【0043】

本発明の感放射線性組成物は、その使用に際して、固形分濃度が、好ましくは、1～20 重量%となるように溶剤に溶解したのち、例えば孔径 0.2 μ m 程度のフィルターでろ過することによって、レジスト溶液として調製される。感放射線性組成物に使用される溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートなどのエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのエチレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート（PGMEA）な

どのプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどのプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；乳酸メチル、乳酸エチル（EL）などの乳酸エステル類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチルなどの脂肪族カルボン酸エステル類；3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチルなどの他のエステル類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノンなどのケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類を挙げることができるが、特に限定はされない。これらの溶剤は、単独または2種以上を使用することができる。

【0044】

本発明の感放射線性組成物からレジストパターンを形成する際には、前記レジスト溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成したのち、紫外線、放射線、電子線により描画する。

【0045】

また、露光条件等は、感放射線性組成物の配合組成等に応じて適宜選定される。本発明においては、露光における高精度の微細パターンを安定して形成するために、PEBを行うことが好ましい。その加熱条件は、感放射線性組成物の配合組成等により変わるが、40～200℃が好ましく、より好ましくは80～150℃である。

【0046】

次いで、露光されたレジスト被膜をアルカリ現像液で現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。前記アルカリ現像液としては、例えば、モノー、ジーあるいはトリールアルキルアミン類、モノー、ジーあるいはトリールアルコールアミン類、複素環式アミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）、コリン等のアルカリ性化合物の1種以上を、好ましくは、1～10

重量%、より好ましくは1～5重量%の濃度となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用される。

【0047】

また、前記アルカリ現像液には、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類や界面活性剤を適量添加することもできる。なお、このようなアルカリ性水溶液からなる現像液を用いた場合は、一般に、現像後、水で洗浄する。

【0048】

【実施例】

以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に特に限定はされない。

実施例1

(1) レジスト用化合物の合成

p-アミノフェノール (3.27 g / 30 mmol) のジメチルアセトアミド (DMAc) 10 ml 溶液にトリレンジイソシアネート (TDI) のイソシアヌレート (以下、「TDII」と略す) の酢酸ブチル 50 重量% 溶液 (大日本インキ工業製バーノック D-800、NCO 等量：592、不揮発分：51 重量%、粘度 A2 ガードナー) 17.34 g (当モル等量) に DMAc 10 ml を加えた溶液を滴下ロートを用いてゆっくり滴下し、室温で1時間攪拌した。更にジ-tert-ブトキシジカーボネート (8.0 g / 36 mmol)、トリエチルアミン 4.0 g をゆっくり滴下し、60℃で7時間攪拌した。反応液を多量の水に加え再沈殿を繰り返したところ、白色粉末が得られた。最後に減圧乾燥を行い、目的生成物 (以下、「tBOC-TDIIAP」と略す) 21.1 g を得た。構造は FT-IR、400 MHz ^1H -NMR により確認した。

IR : (cm^{-1})

3355 (N-H 伸縮振動)、1709 (C=O, カルボニル)

また、3400 cm^{-1} 付近の幅広い O-H 伸縮振動の消失によりフェノール性水酸基の消失を確認した。

^1H -NMR : (400 MHz、CDCl₃、内部標準 TMS)

δ (ppm) 7.0~8.1 (Ph-H)、3.5 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$)、2.1~2.4 (Ph- CH_3)

【0049】

ガラス転移温度の測定

化合物のガラス転移温度 (T_g) は島津製作所製 DSC/TA-50WS を使用し、試料約 10 mg をアルミニウム製非密封容器に入れ、窒素ガス (30 ml/min) 気流中昇温速度 20 °C/min で 250 °C まで昇温した。アルミニウム製非密封容器を急冷後、再び窒素ガス (30 ml/min) 気流中昇温速度 20 °C/min で 250 °C まで昇温することにより、DSC 測定を行った。その際、ベースラインに不連続的部分が現れる領域の midpoint (比熱が半分に変化したところ) の温度を T_g とした。得られた生成物の DSC 測定を行った結果、融点を持たず、 T_g は 198 °C であった。結果を表 1 に示す。

【0050】

また、GPC 測定装置 (昭和電工製 shodex システム-11、THF 溶媒使用) および光散乱測定装置 (Wyatt Technology corporation 社製 Wyatt DAWN EOS) による分子量測定の結果、重量平均分子量が 1311、数平均分子量は 1184 の低分子であり、分散 M_w/M_n が 1.11 であった。

【0051】

溶解度試験

各試験溶媒には、以下の安全溶媒と称されるものを使用した (乳酸エチル (以下「EL」と略す)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (以下「PGMEA」と略す)、プロピレングリコールモノメチルエーテル (以下「PGME」と略す)、酢酸 n -ブチル (以下「BA」と略す)、エチルプロピオネート (以下「EP」と略す)、2-ヘプタノン (以下「2-HN」と略す)。各試験溶媒に tBOC-TDIAP を溶解し、5 重量% の溶液を作製した。30 分以上攪拌した後、透明であるものを溶解、不透明であるものを不溶と目視で判断した。溶解したものは、10 重量% になるように tBOC-TDIAP を加え、更に溶解したものは同様に 15, 20 重量% と濃度を増加させ、その溶解性を

判断した。結果を表2に示す。

【0052】

アルカリ溶解度試験（現像性試験）

アルカリ溶液は、関東化学（株）製 TMA-508 TMAH 2.38 重量% を使用した。結果を表3に示す。酸解離基が脱離したTDIAPのアルカリ溶解度が高く、高いアルカリ現像性が確認された。

【0053】

成膜性試験

サンプル調製：tBOC-TDIAP／各種試験溶媒＝5／95（重量比）、濾過はメンブランフィルター（0.2 μ m）を使用

各種試験溶媒：PGME、EL、PGMEA

回転塗布条件：均一化：500 rps、5 s、塗布：2000 rps、30 s、液切り：5000 rps、0.5 s

評価基準：○：透明で均一な膜を形成、×：白化し、不均一

結果を表4に示す。

【0054】

比較例1

tBOC-TDIAPの酸解離性官能基が脱離した化合物を合成し、性能比較を行った。

p-アミノフェノール（3.27 g／30 mmol）のジメチルアセトアミド（DMAc）10 ml 溶液にトリレンジイソシアネート（TDI）のイソシアヌレート酢酸ブチル50重量%溶液（大日本インキ工業製バーノックD-800、NCO等量：592、不揮発分：51重量%、粘度A2 ガードナー）17.34 g（当モル等量）にDMAc 10 mlを加えた溶液を滴下ロートを用いてゆっくり滴下し、室温で1時間攪拌した。溶媒除去し、最後に減圧乾燥を行い、中間生成物（以下、「TDIAP」と略す）20.1 gを得た。

構造はFT-IRにより確認した。

IR：（ cm^{-1} ）

3413（O-H伸縮振動）、3234（N-H伸縮振動）

1702 (C=O, カルボニル)

また、2270 cm⁻¹ 付近の鋭いイソシアネート基の伸縮振動の消失を確認した。

ガラス転移温度の測定、アルカリ溶解度試験を行った。結果を表1、3に示す。

【0055】

表1

化合物	融点 (℃)	T _g (℃)
TDII	存在せず	133
TDIAP	存在せず	>250
tBOC-TDIAP	存在せず	198

【0056】

表2

溶媒	溶解度 (20℃) (重量%)
PGME	>20
EL	15~20
PGMEA	10~15
2-HN	5~10
BA	<5
EP	<5

【0057】

表3

化合物	アルカリ溶解度 (20℃) (重量%)
-----	------------------------

t BOC-TDIAP	< 0.01
TDIAP	> 20

【0058】

表 4

試験溶媒	PGME	EL	PGMEA
成膜性	○	○	○

【0059】

実施例 2

(2) レジストパターンの形成

実施例 1 で合成した生成物 0.5 g、ジフェニルキサントン-2-イルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート (吸収波長: $\sim 380 \text{ nm}$ $\epsilon: 5270$ (336 nm) 和光純薬工業製試薬) 0.025 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME) 4.5 g の均一溶液としたのち、孔径 $0.2 \mu\text{m}$ のテフロン製メンブランフィルターで濾過して、レジスト溶液を調製した。得られたレジスト溶液を清浄なシリコンウェハ上に回転塗布した後、 110°C で焼成して、レジスト被膜を形成し、該レジスト被膜に、紫外線露光装置 (ミカサ製マスクアライナ MA-10) を用いて紫外線を露光した。紫外線ランプは超高圧水銀ランプ (相対強度比は g 線: h 線: i 線: j 線 = 100:80:90:60) を使用した。

露光後、 135°C で 10 分間 PEB を行った後、2.38 重量% のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、静置法により、 23°C で 60 秒間現

像を行った。その後、水で 3 0 秒間洗浄し、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。その結果、5 μ m ラインアンドスペースのパターンが得られた。

【 0 0 6 0 】

【発明の効果】

本発明に係る酸増幅型非高分子系感放射線性組成物を用いることにより、高解像度、高感度のパターンを作製することが可能となるため集積度の高い半導体素子を高い生産性で作製することが可能となり、半導体産業への利用が大いに期待される。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 i 線、g 線等の紫外光のみならず、K r F，A r F エキシマレーザー光、電子線、X 線等の放射線にも利用できるレジスト用化合物、及び、簡単な製造工程で高感度、高解像度、高耐熱性かつ溶剤可溶性の非高分子系感放射線性レジストを提供する。

【解決手段】 特定の化学構造式で示される化合物、及び、該化合物と光酸発生剤からなる感放射線性組成物。

【選択図】 無し

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-009421
受付番号	50300069235
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成15年 1月20日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 1月17日
-------	-------------

次頁無

【書類名】 手続補正書
【提出日】 平成15年12月 9日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2003- 9421
【補正をする者】
【識別番号】 000004466
【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社
【代理人】
【識別番号】 100117891
【弁理士】
【氏名又は名称】 永井 隆
【手続補正1】
【補正対象書類名】 特許願
【補正対象項目名】 発明者
【補正方法】 変更
【補正の内容】
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内
【氏名】 小黒 大
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内
【氏名】 林 武夫
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内
【氏名】 越後 雅敏
【その他】 出願人は本願願書において、その発明者を「小黒 大」及び「林 武夫」と 2 人記載しましたが、これは誤りであって、以下に述べる理由により、正しい発明者は「小黒 大」、「林 武夫」及び「越後 雅敏」の 3 人であります。すなわち、本願出願を行うため代理人が願書を作成した際に、その発明者を「小黒 大」、「林 武夫」及び「越後 雅敏」と記載すべきところ、「小黒 大」及び「林 武夫」と記載してしまいました。以後、記載の確認を行ったにもかかわらず、この誤りを見逃してしまいました。何卒、本願発明者につき、発明者の訂正をお認め下さいますようお願い申し上げます。
【提出物件の目録】
【物件名】 宣誓書 1
【提出物件の特記事項】 追って補充する

特願 2 0 0 3 - 0 0 9 4 2 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 4 6 6]

1. 変更年月日	1 9 9 4 年 7 月 2 6 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号
氏 名	三菱瓦斯化学株式会社